

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-145978

(P2001-145978A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001. 5. 29)

(51) Int.Cl.⁷

B 3 2 B 15/08

識別記号

1 0 4

F I

B 3 2 B 15/08

テマコード* (参考)

1 0 4 A 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-327608

(22) 出願日 平成11年11月18日 (1999. 11. 18)

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 鈴木 威

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72) 発明者 岩佐 浩樹

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(74) 代理人 100097272

弁理士 高野 茂

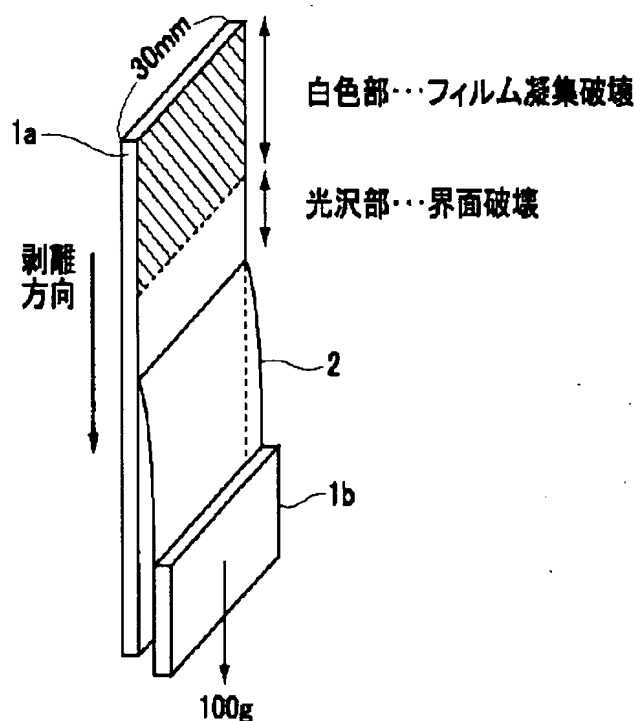
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿潤密着性に優れたラミネート金属板

(57) 【要約】

【課題】 湿潤密着性に優れたラミネート金属板を提供する。

【解決手段】 ポリエステル樹脂フィルムもしくはポリエステルを主体とした混合樹脂フィルムを金属板に熱融着させたラミネート金属板であって、熱融着時に金属板との接触により熱融解して結晶性を喪失した非晶性樹脂層の厚みLが、 $0.5\mu\text{m} < L \leq 5\mu\text{m}$ であるラミネート金属板。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル樹脂フィルムもしくはポリエステルを主体とした混合樹脂フィルムを金属板に熱融着させたラミネート金属板であって、熱融着時に金属板との接触により熱融解して結晶性を喪失した非晶性樹脂層の厚み L が、

$$0.5\mu\text{m} < L \leq 5\mu\text{m}$$

であることを特徴とする湿潤密着性に優れたラミネート金属板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂フィルムを被覆したラミネート金属板に関する。特に湿潤密着性を要求される深絞り缶用素材として好適なラミネート金属板に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、絞り缶は、ブリキ板、電解クロム酸処理鋼板或いはアルミニウム板に一回あるいは複数の塗装、焼付けを施した後、絞り加工されていた。このように塗装を施すことは、焼付け工程が煩雑であるばかりでなく、多大な焼付け時間を必要としていた。また、塗膜形成時に多量の溶剤を排出するために、公害防止面から排出溶剤を特別の焼却炉に導き焼却しなければならないという欠点を有していた。

【0003】近年、これらの欠点を解決するためにポリエステルフィルムを金属板に被覆したラミネート金属板の提案がなされている。

【0004】その例として、ポリエステルフィルムを熱融着させ、上層に結晶性ポリエステル樹脂層、下層に無定形ポリエステル層を形成させ、無定形ポリエステル層厚みが全ポリエステル樹脂層の40%以下で $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするラミネート金属板の製造方法（特開昭58-82717号公報）、および、金属板の被覆面温度が樹脂フィルムの融点終了温度から融点終了温度 $+50^{\circ}\text{C}$ でフィルムを被覆した（することを特徴とする）ラミネート金属板の製造方法（特開平10-286906号公報）などがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】これらのラミネート金属板を用いて深絞り加工を行い、缶体を形成し、食料もしくは飲料内容物をパックした後、加熱殺菌を目的として 120°C ～ 130°C の温度域で熱処理を行う場合がある。この時、樹脂フィルムは、熱結晶化に伴い熱収縮し、製缶工程で導入された加工歪みの緩和により収縮し、フィルムと金属板の密着力が不足するとフィルム剥離が生じる。

【0006】上記特開昭58-82717号公報の提案のように、無定形ポリエステル層厚みをかなり広い範囲に限定した場合、厚みが極端に薄い場合には熔融樹脂と金属板表面の濡れ性が不十分となり湿潤密着性が劣化する。逆

に厚すぎる場合には後述のように無定形層の樹脂が熱により脆化することによって、湿潤密着性を十分に発揮できない場合が出てくる。

【0007】また、特開平10-286906号公報に開示されている温度領域で樹脂フィルムを被覆させると、樹脂と金属板の1次密着力を上げることは可能だが、後述のようにラミネート金属板を湿潤環境下で加熱した際に密着性を維持することが出来ない場合がある。これらの技術に共通することは、熱融着時に十分に樹脂フィルムを熔融させ、無定形、すなわち非晶樹脂層を形成させて密着力を確保することを狙っているが、これだけでは湿潤密着性を安定して良好に出来ない場合がある。

【0008】本発明は、前記問題点を考慮して、湿潤密着性に優れたラミネート金属板を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明の要旨は、ポリエステル樹脂フィルムもしくはポリエステルを主体とした混合樹脂フィルムを金属板に熱融着させるラミネート金属板であって、熱融着時に金属板との接触により熱融解して結晶性を喪失した非晶性樹脂層の厚み L が、

$$0.5\mu\text{m} < L \leq 5\mu\text{m}$$

であることを特徴とする湿潤密着性に優れたラミネート金属板である。

【0010】非晶性樹脂層の厚み L を前記の範囲に限定することで、前記ポリエステル系樹脂の持つ湿潤密着性を最大限に発揮させることが可能になる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の限定理由について述べる。

【0012】本発明で、金属板に被覆される樹脂皮膜をポリエステル樹脂フィルム、もしくはポリエステルの主体とした混合樹脂フィルムに限定した理由は、ポリエステル樹脂の基礎特性として、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂のようなオレフィン臭がないため、フレーバー性が良好であるという優れた内容物特性を有するためである。

【0013】本発明で使用するポリエステル樹脂は、フィルム分子鎖中に二重結合を含まない飽和ポリエステル樹脂で、周知のように飽和多価カルボン酸と飽和多価アルコールとの重合体である。

【0014】飽和多価カルボン酸としては、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アゼライン酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジオン酸、ジフェニルカルボン酸、2,6ナフタレンジカルボン酸、1,4シクロヘキサンジカルボン酸、無水トリメリット酸等のカルボン酸がある。また、飽和多価アルコールとしては、エチレングリコール、4ブタンジオール、1,5ペンタンジオール、1,6ヘキサンジオール、プロピレングリコー

ル、ポリテトラメチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等がある。これらの飽和多価カルボン酸と飽和多価アルコールとからなるホモポリマー、コポリマーの単体及びブレンドされたポリエステル樹脂を使用する。

【0015】また、上記ポリエステル樹脂に衝撃強度や加工性を付与するために、ポリオレフィンやポリアミド成分等を適宜添加したものも使用できる。さらに、必要に応じて酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤などを添加することは差し支えない。

【0016】これらポリエステル系フィルムを加熱された金属板と接触させることにより、ポリエステル樹脂は接触面側から一部熱融解し、金属板に密着する。融解した樹脂層は金属板が冷却された後、常温域においても結晶性を喪失したままの非晶の状態が維持される。この非晶性樹脂層の厚み L を、 $0.5\mu\text{m} < L \leq 5\mu\text{m}$ の範囲に限定した理由について説明する。

【0017】加熱殺菌を目的とした内容物パック後の加熱処理を想定し、湿潤密着性試験を行った。湿潤密着性試験方法について図1を用いて説明する。すなわち30mm幅にカットしたラミネート金属板に、評価するフィルム2と反対側の面からスコアを入れ、フィルム2を残して金属板を1a、1bに切断した。次いで、図1に示すように、金属板1b側のラミネート金属板に100グラムの錘を吊るし、鉛直方向に負荷をかけた状態で130℃の高温湿潤環境下に30分間保持した際のフィルム2の剥離長により、湿潤密着性を評価した。

【0018】この試験を行った後の金属板側のフィルム剥離面を観察すると、図1に示したように、剥離の初期（剥離面の上部側）に白色の領域、剥離の後半（剥離面の下部側）に光沢を持つ領域が観察された。白色領域では厚み数～数十 μm オーダーの残存樹脂が検出されるので、フィルム内の凝集破壊で剥離が進行している。一方、光沢部では樹脂成分はほとんど検出されないの、界面破壊で剥離が進行している。

【0019】そこで、厚み25 μm の、イソフタル酸のmol分率が12%の共重合ポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、上述の湿潤密着性試験を行った際の剥離長に及ぼす熔融非晶層厚みの影響を調査した。非晶層の厚みは樹脂フィルムを熱融着させる際の金属板への押し付け圧力を変えてコントロールした。ここで言う非晶層の厚みは図2に示すように、ラミネートフィルムの厚み方向の屈折率測定を行い、複屈折率が0.015以下となる領域の厚みで定義した。金属板として、鋼板上に順に金属クロム層（付着量100 mg/m^2 ）、クロム水和酸化物質層（付着量10 mg/m^2 ）を電解析出させたクロムめっき鋼板（ティンフリースチール）を用いた。また、屈折率で規定する面配向係数はそれぞれ0.035 \pm 0.001とし、フィルムの

配向度は一定とした。

【0020】調査結果を図3に示す。界面破壊による剥離長は、非晶層厚みが0.5 μm 未満では著しく大きい、非晶層厚みが0.5 μm 以上になると非晶層厚みが増すに従い減少する。これは、非晶層厚みが0.5 μm 未満では樹脂の熔融不足により界面密着力が著しく低下しているが、非晶層厚みが0.5 μm 以上になると、特開昭58-82717号公報および特開平10-286906号公報に記載されているように、融着時に樹脂が十分に熔融して界面密着力が増大したためと考えられる。しかし、非晶層厚みが増大しても剥離長は単調に減少せず、非晶層厚みが5 μm を超えても界面剥離の抑制効果の向上が少なくなり、ほぼ一定の値に飽和する。

【0021】一方、凝集破壊による剥離は、非晶層厚みが2.5 μm 以下ではほとんど見られず、非晶層が厚くなるに従い剥離長が増大する。フィルムの強度は結晶化度が高いほど強い、図2に示すような厚み方向の配向分布を有する層構造においては、強度の最も低い非晶の部分で剥離が進行し、非晶層が厚くなるほど凝集破壊による剥離長が増大する。

【0022】トータルの剥離長は、凝集破壊による剥離の増大、界面破壊による剥離の減少のバランスで極小値をとり、非晶層厚み2.5 μm 近傍に剥離長の極小値があることが判る。

【0023】剥離界面が凝集破壊から界面破壊へ経時的に変化する理由は、130℃で熱処理を行う過程で非晶層が熱結晶化し、強度が回復するためであると考えられる。

【0024】図4に、図3の場合同様、金属板として、鋼板上に順に金属クロム層（付着量100 mg/m^2 ）、クロム水和酸化物質層（付着量10 mg/m^2 ）を電解析出させたクロムめっき鋼板（ティンフリースチール）を用い、樹脂フィルムとして、厚み：20 μm 、複屈折率で規定する面配向係数：0.035 \pm 0.001の配向度が一定のイソフタル酸のmol分率が18%の共重合ポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた場合の、ラミネート金属板の湿潤密着性試験結果を示す。

【0025】図3の場合と同様、非晶層厚みの増大に従い、界面破壊の減少と凝集破壊の増大のバランスから、非晶層厚み1.0 μm 近傍で、剥離長の極小値が得られている。図3と異なるのは非晶層厚みの増大に伴う凝集破壊長の増大が図3よりも大きい点である。イソフタル酸の共重合比率が増大するに従い樹脂の結晶化速度が小さくなるため、非晶層の強度回復が遅延し、凝集破壊長が増大したためと考えられる。

【0026】図5に、金属板として、鋼板上に順に金属クロム層（付着量30 mg/m^2 ）、クロム水和酸化物質層（付着量4 mg/m^2 ）を電解析出させたクロムめっき鋼板（ティンフリースチール）を用い、樹脂フィルムとして、厚み：25 μm 、複屈折率で規定する面配向係数：0.035 \pm 0.

001の配向度が一定のイソフタル酸のmol分率が12%の共重合ポリエチレンテレフタレートを用いた場合の、ラミネート金属板の湿潤密着性試験結果を示す。

【0027】図5より判るように、下地金属板のクロム付着量が減少した結果、界面での密着力が低下し、界面破壊による剥離長が増大したが、やはり非晶層厚みが5 μ mを越えると界面剥離による剥離長は飽和傾向を示した。一方凝集破壊による剥離は下地密着力に依存せず、図3の場合とほぼ同等の剥離長を示した。この場合の剥離長の極小値は非晶層厚みが2.5 μ mであった。

【0028】以上の試験結果に加え、種々のポリエステル系樹脂において、界面破壊、凝集破壊のバランスによる極小値を検討した結果、樹脂種類及び下地金属の密着強度によらず、非晶性樹脂層の厚みLが0.5 μ m未満では界面破壊による剥離長が急増し、5 μ m越えでは界面破壊の抑制は飽和傾向を示し、逆に凝集破壊による剥離が増大することが確認された。したがって、本発明では、湿潤密着性を最大限に発揮させるために、非晶性樹脂層の

厚みLを、0.5 μ m<L \leq 5 μ mに限定した。

【0029】本発明では、金属板としては、通常容器用材料として使用されている、ティンフリースチールや錫めっき鋼板およびアルミニウム合金板などを使用できる。

【0030】

【実施例】種々のポリエステル樹脂、及び、ポリエステル主体の混合樹脂フィルムを種々の金属板上に、ラミネート時の金属板温度および金属板へのフィルムの押しつけ圧力を変えてラミネートしたラミネート金属板について湿潤密着性試験を行った。湿潤密着性試験は、図1の場合と同様の条件で行い、湿潤試験後の金属板側のフィルム剥離面を観察し、凝集剥離長、界面剥離長及び合計剥離長を測定し、合計剥離長で湿潤密着性を評価した。表1に試験に供したフィルムと金属板の内容、及び剥離長の調査結果を示す。

【0031】

【表1】

No.	フィルム樹脂	厚み (μm)	基板	金属板 表面処理…被覆膜 (注1)	ラミネート 非晶層厚み (μm)	面配向係数	湿潤密着性試験		備考	区分
							凝集破壊 剥離長 (mm)	界面破壊 剥離長 (mm)		
A	1. 1/77酸(12mol%)	25	冷延鋼板	Cr0...100mg/ m^2	2.5	0.0350	0	5		発明例
	2. 共重合ポリエチレンテレフタレート				0.3	0.0344	0	20		比較例
	3. (融点230℃、融点終了温度246℃)				10.0	0.0350	15	2	鋼板温度: 250℃	比較例
B	1. 1/77酸(12mol%)共重合	25	冷延鋼板	Cr0...30mg/ m^2	2.5	0.0352	0	28		発明例
	2. 共重合ポリエチレンテレフタレート				0.3	0.0342	0	100		比較例
	3. (融点230℃、融点終了温度246℃)				8.0	0.0355	11	25		比較例
C	1. 1/77酸(18mol%)共重合	20	冷延鋼板	Cr0...100mg/ m^2	1.0	0.0348	5	7		発明例
	2. 共重合ポリエチレンテレフタレート				0.3	0.0347	0	24		比較例
	3. (融点230℃、融点終了温度246℃)				15.0	0.0351	30	2		比較例
D	1. 1/77酸(12mol%)共重合	20	冷延鋼板	Cr0...100mg/ m^2	4.5	0.0330	0.5	6		発明例
	2. 共重合ポリエチレンテレフタレート				0.3	0.0328	0	17		比較例
	3. (融点230℃、融点終了温度246℃)				10.0	0.0333	13	3		比較例
E	1. 1/77酸(12mol%)共重合	25	冷延鋼板	Cr0...100mg/ m^2	2.0	0.0344	2	6		発明例
	2. 共重合ポリエチレンテレフタレート				0.3	0.0348	0	25		比較例
	3. (融点230℃、融点終了温度246℃)				10.0	0.0346	18	3		比較例
F	1. 1/77酸(12mol%)共重合	32	冷延鋼板	Sn...2 $\mu\text{g}/\text{m}^2$	1.5	0.0410	6	12		発明例
	2. 共重合ポリエチレンテレフタレート				0.3	0.0415	0	100		比較例
	3. (融点230℃、融点終了温度246℃)				7.5	0.0408	17	35		比較例
G	1. 1/77酸(12mol%)共重合	25	冷延鋼板	Ni...300mg/ m^2	2.5	0.0348	0	15		発明例
	2. 共重合ポリエチレンテレフタレート				0.3	0.0350	0	42		比較例
	3. (融点230℃、融点終了温度246℃)				10.0	0.0355	18	12		比較例
H	1. 1/77酸(12mol%)共重合	25	Al-Mg合金	-	2.5	0.0355	0	34		発明例
	2. 共重合ポリエチレンテレフタレート				0.3	0.0344	0	100		比較例
	3. (融点230℃、融点終了温度246℃)				10.0	0.0369	15	28		比較例

(注1) Cr0: 金属クロム層、Cro: クロム水和酸化物層、被覆量はいずれもC換算量

NaPは、Snめっき層、金属クロム層、クロム酸化物層をこの順に形成

【0032】非晶層厚みが0.5～5 μm の範囲内にある発明例のラミネート金属板は、非晶層厚みが前記範囲を外れる比較例のラミネート金属板より、合計剥離長が少なく、湿潤密着性に優れる。

【0033】また、表1のNo. A-3は特開昭58-82717号公報、および特開平10-286906号公報に開示されている条件範囲内にあるが、これらは、No. A-1の発明例に比べて湿潤密着性が劣っていることも明らかである。

【0034】

【発明の効果】本発明のラミネート金属板は、湿潤密着性を最大限に発揮して優れた湿潤密着性を示すので、内容物をパックした後、加熱殺菌を目的として120℃～130℃の温度域で熱処理を行う容器用素材として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】湿潤密着性試験の概要、ならびに、試験後の金

属板側のフィルム剥離界面が凝集破壊による剥離と界面破壊による剥離の2段階の剥離機構を有することを示す図。

【図2】熱融着した樹脂フィルムの厚み方向の複屈折率と非晶層厚みの関係を示す図。

【図3】金属板として、金属クロム層（付着量100mg/ m^2 ）、クロム水和酸化物層（付着量10mg/ m^2 ）を電解析出させたクロムめっき鋼板（ティンフリースチール）を用い、樹脂フィルムとして、厚み：25 μm 、複屈折率で規定する面配向係数：0.035±0.001の配向度が一定のイソフタル酸のmol分率が12%の共重合ポリエチレンテレフタレートフィルムを用いたラミネート金属板に湿潤密着性試験を行った場合の、剥離長に及ぼす溶融非晶層厚みの影響を示した図。

【図4】金属板として、金属クロム層（付着量100mg/ m^2 ）、クロム水和酸化物層（付着量10mg/ m^2 ）を電解析

出させたクロムめっき鋼板（ティンフリースチール）を用い、樹脂フィルムとして、厚み：20 μ m、複屈折率で規定する面配向係数：0.035 \pm 0.001の配向度が一定のイソフタル酸のmol分率が18%の共重合ポリエチレンテレフタレートフィルムを用いたラミネート金属板に湿潤密着性試験を行った場合の、剥離長に及ぼす熔融非晶層厚みの影響を示した図。

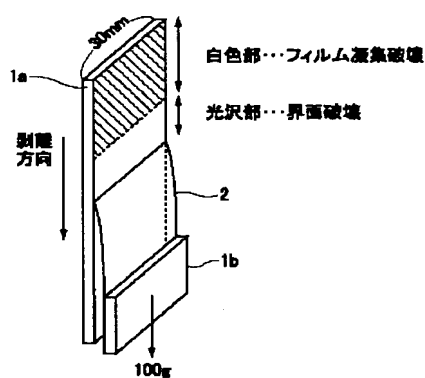
【図5】金属板として、鋼板上に順に金属クロム層（付着量30mg/m²）、クロム水和酸化物層（付着量4mg/m²）を電解析出させたクロムめっき鋼板（ティンフリー

スチール）を用い、樹脂フィルムとして、厚み：25 μ m、複屈折率で規定する面配向係数：0.035 \pm 0.001の配向度が一定のイソフタル酸のmol分率が12%の共重合ポリエチレンテレフタレートを用いたラミネート金属板に湿潤密着性試験を行った場合の、剥離長に及ぼす熔融非晶層厚みの影響を示した図。

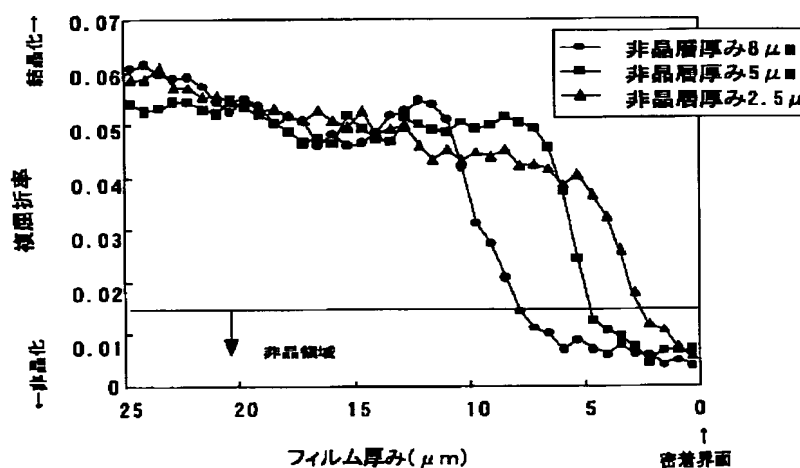
【符号の説明】

- 1 a、1 b 金属板
2 フィルム

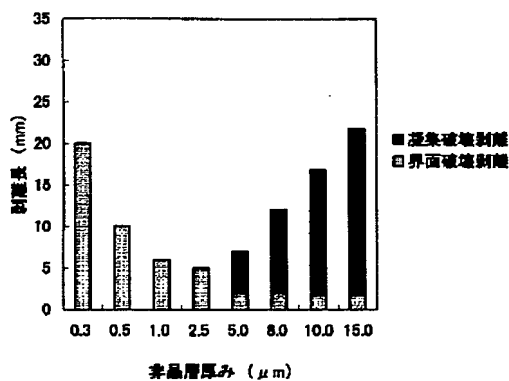
【図1】



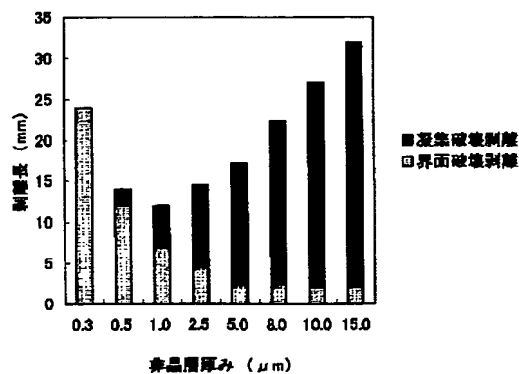
【図2】



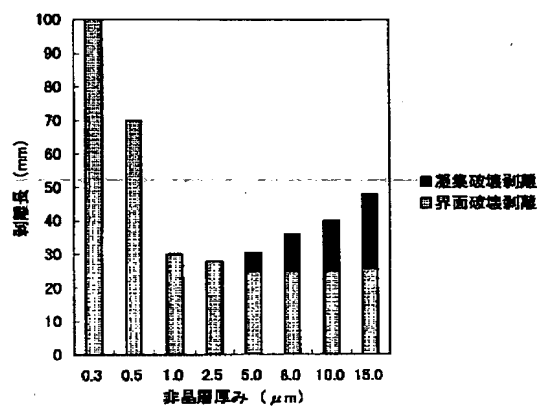
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 山中 洋一郎
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA22 AB01B AB03 AB13
AK41A AK42 AK42J AL01
AL05A BA02 BA03 EC03
EJ69 GB16 GB23 JA12A
JB07 JK06 YY00A

THIS PAGE BLANK (USPTO)